

从固态化学观点论述

# 烟火学

〔美〕 J. H. 麦克莱恩 著

张丙辰 等译 黄浩川 等校

国防工业出版社

从固态化学观点论述

# 烟火学

〔美〕 J.H. 麦克莱恩 著

张丙辰 施 强 贺树兴 译

杨宗一 刘淑贞 黄浩川

黄浩川 索 玉 校

国防工业出版社

## 内 容 简 介

本书是美国富兰克林研究院出版社1980年出版的《烟火学——从固态化学观点论述》一书的中译本。内容较系统地简述了作为烟火学理论基础的固态化学基本原理，探讨了发烟、发光、发热、发声、产气、延期和焰火甚至照像闪光、爆竹、飞花、自热食品罐头等各种烟火剂的反应机理，并介绍了其配方、制造工艺和安全措施，是一本理论与实践相结合的著作。全书共16章，附有大量参考文献。供从事烟火制品、起爆器材及焰火制造的科研、生产和有关高等院校教学等人员参考。

### PYROTECHNICS

From the Viewpoint of Solid State Chemistry

Joseph Howard McLain

The Franklin Institute Press 1980.

\*

从固态化学观点论述

### 烟 火 学

〔美〕J. H. 麦克莱恩 著

张丙辰 等译

黄浩川 等校

\*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

\*

787×1092 1/32 印张 8 3/8 180千字

1986年7月第一版 1986年7月第一次印刷 印数：0,001—1,620册

统一书号：15034·3056 定价：1.75元

## 前 言

我认为，基础科学领域的任何一项科学进展归根结底都是有用的。但是不能要求科学研究象钱币投入自动售货机那样见效。

R. K. 纳雷安 (Narayan)

烟火品的重要性在内行看来是显而易见的，然而很难给外行说清楚。在军事方面，烟火品是军械必不可少的“马掌钉”，军械又是国防必需品。民用烟火品同时具有美学价值和实用价值，例如五彩缤纷变幻无穷的焰火、铁路和公路上显示险情使用的信号焰管发光炬等。阿波罗12宇宙飞船装有二百多个烟火元件。其他应用有照明炬、延期装置、点火管、火柴、火帽、有色发烟弹、遮蔽烟幕弹和燃烧弹等。以上仅是烟火品对跟我们大家都有关系的国民经济中广泛应用的少数实例。

我12岁时得到一套化学仪器后，很快就开始制造各种墨水、臭气和五颜六色的焰火，造成家具损坏和空气污染，引起父母不快。从那时起，我就在某种程度上跟烟火反应结了缘。五十年后写这篇前言时，我想起了在此以前的一系列活动：制备硝化甘油的致命尝试；在大学里，为大学生联谊会活动制造举行仪式时使用的发光剂；观赏1/4磅金属钠与切斯特河（Chester River）水相遇时闪现的蔚为奇观的景象；在霍普金斯（Hopkins）倾听R. W. 伍德（R. W. Wood）博士叙述巴洛（Barlow）的爆炸声低威力小的格尔

迈特● 试验的日子；第二次世界大战期间，在美国陆军化学中心烟火部发烟弹药处担任弹药研制工程师和主任；一家焰火和弹药装配厂的技术领导和厂主之一；五所政府机构和六家私营企业的炸药、推进剂和烟火剂顾问。在此期间，我已尝到理论起作用的微小成就的甜头，也对尚未起作用的那些感到遗憾。分析疑点总会懂得更多，我已试图，并且一直在努力使过去是现在仍是这一主要技术的领域成为科学。

民用烟火制造术是一小批技工的秘诀和生计，他们一般是德国人或意大利人的后代，受过训练的化学家很少。他们的配方或制法逐字地由父传子。烟火品虽然对男孩有相当大的吸引力，却由于受过训练的物理化学家把烟火学仅作为业余爱好来对待而进展迟缓。化学家发现，致力于光谱学、动力学和类似领域的研究，学术上能取得较大成就，人身也比较安全。第二次世界大战前，烟火学受忽视的情况特别严重，一直到需要有极高比冲的复合固体推进剂时，才想到这课题真正需要科学研究。

这方面的书籍极少，已发表的其他类型文献也绝无仅有。最新的书，H. 埃勒恩博士的《现代烟火学》(Herbert Ellern, *Modern Pyrotechnics*, Chemical Publishing Co., New York, 1961, 2nd ed.) 的前言中，有如下说明：

人们会期望，第二次世界大战至少可以产生一本全面讨论现代烟火学的书，可供讲英语的人阅读。欧洲或美洲还没有出现这种书。本书是唯一的一本用英语写的这方面的著作。

---

● 格尔夫特 (Glmitte) 是巴洛1936年前后提出的航弹装药，由液体氧和炭粉混合而成，效果不如梯恩梯。——译者注

这位作者也为该书缺乏更科学的看法，不得不根据经验探讨而感到遗憾，但是指出很难不接受“烟火术仍然是技术而不是科学”这一现实。

已发表的一点烟火技术资料，在很大程度上是配方和制法集。不过这总比什么也没有强，希望将来某一科学奥林匹克选手能以此为出发点提供完美理论，使我们摆脱杂乱的经验主义。

烟火术之所以仍然是一种技术的主要原因之一就是缺乏文献。出版物在一门学科由技术向科学的进展中起极其重要的作用。它们建立历史和衡量进展的基础。这类资料记载原理而不是处方。

我相信，现有的许多配方和药剂实际上是根据物理、化学原理得出的，虽然很可能是无意的，也能用同样原理来解释。这样的解释不论是正确还是错误，部分还是全面，都能指导今后这方面研究者工作，使烟火学能够成为有序化学领域的一部分。

不久以前的两个类似情况说明上述见解不错。一个例子是金属互化物化学。L. 鲍林在《化学键的本性》(Linus Pauling, Nature of the Chemical Bond, Corell University Press, Ithaca, N. Y., 1960)一书中，对金属互化物化学领域受到忽视而进展不大感到遗憾，他说：“我认为，近百年来忽视化学这一分支的主要原因是，金属互化物的价键理论和结构理论没有跟其他化合物的相应理论同时发展。”第二个例子出现在过渡金属化学领域。没有人会否认过去这方面的研究和进展充其量也不过是杂乱无章。后来L. E. 奥格尔写的《过渡金属化学导论：配位场理论》(Leslie E. Orgel's An Introduction to Transition-Metal Chemistry: Li-

gand-Field Theory, Methuen, London, 1960), 看来是统一了这一化学分支并提出了方向。奥格尔的著作出版后两年间, 无机化学杂志收到的这方面稿件的数量增加了一倍, 五年内再次加倍。

烟火学同样可以成为蓬勃发展的领域。大约二十年前, 司派斯 (Spice) 和斯特夫利 (Staveley) 在公开的化学文献中发表了两篇论文, 令人信服地证明: 他们在第二次世界大战期间研究的自动传播放热固-固反应进行时, 通过一个着火前阶段 (Preignition Stage)。这个阶段是真正的固-固反应。以前我来认识到他们工作的真正重要性, 现在我已很清楚, 要想了解烟火反应, 显然先要了解固态化学理论和基本原理。

司派斯和斯特夫利所说的着火前反应 (PIR), 是指在前进中的炽热区前的邻接层中出现的最初反应。着火前反应放热如果相当慢, 产生的热量就可能渐渐地散失到环境中, 使反应物冷却。但是着火前反应产生热量如果比热量散失快, 固体材料的温度就会上升。材料温度上升使反应速度增加, 反应速度增加又使放热速度增加, 等等。上述过程加速直到着火, 或者由于固态反应产物累积或可用反应物减少而使反应减速。

如果能控制着火前反应要求的温度和速度与温度关系曲线的斜率, 就能控制系统的反应性。如果着火前反应也是真正的固态反应, 就可以用固态方法控制反应性。因此, 烟火反应 (能证明有着火前反应的那些烟火反应) 理论是固态反应性理论。

我的希望是, 通过把固态理论的基本原理应用于各种烟火系统, 能够有助于为烟火学提供系统的科学基础。

我很感谢在这方面影响过我的许多人。其中有：F. L. 拉默特 (Frank L. LaMotte) 先生, J. C. W. 弗雷译 (J. C. W. Frazer) 教授, O. G. 贝内特 (O. G. Bennett) 博士, R. W. 赫弗德 (Ralph W. Hufferd) 上校, H. C. 克劳塞 (H. C. Clauser) 博士, R. 米金斯 (Roland Meekins) 先生, G. 维内罗索 (George Veneroso) 先生, W. 恩雷舍 (Warren Thrasher) 先生, T. L. 戴维斯 (Tenney L. Davis) 博士, W. 利扎 (Wilbur Lizza) 先生, D. 哈特 (D. Hart) 博士, J. A. 赫德瓦尔 (J. Arvid Hedvall) 博士、教授, G. 科恩 (Gunther Cohn) 先生, V. G. 威利斯 (Victor G. Willis) 先生, G. -M. 施瓦布 (G. -M. Schwab) 博士、教授, M. 瓦拉达拉简 (M. Varadarajan) 先生等。他们沿着这条引人入胜的曲折道路提供知识和鼓励着我, 我对此表示衷心的感谢。

特别应该感谢和赞赏 J. A. 康克林 (John A. Conkling) 博士, 他不仅编写了焰火、分析两章的部分内容, 而且作为我的学生、化学系的同事和渴望使烟火学成为科学正统继承的人给我以支持。

应感谢 J. 基恩 (Jean Keene) 夫人的耐心和支持, 以及在手稿打字中的辛勤劳动和熟练技巧。

J. H. 麦克莱恩	Joseph H. McLain
W. A. 琼斯化学教授	W. Alton Jones
华盛顿学院	Professor of Chemistry
马里兰州切斯特敦	Washington College
	Chestertown, Maryland



## 译校者前言

近三十年来, 由于国防、宇航和其他尖端技术对烟火品的需求不断增加, 要求日益严格, 烟火技术发展异常迅速。然而烟火药科学发展却十分缓慢, 不能适应要求。现有的烟火学书籍多半是配方和制法汇编, 很少涉及理论问题。美国富兰克林研究院出版社 1980 年出版的这本书, 是目前唯一的一本较系统地论述烟火学理论的著作, 因此我们把它译成中文, 推荐给广大读者。

本书作者麦克莱恩教授 (1916~1981年) 生前系马里兰州华盛顿学院院长, 曾任该院化学系主任。1941~1946年在美国陆军化学中心烟火品部发烟弹药处担任弹药研制工程师和主任。1946年在约翰斯·霍普金斯大学获得化学博士学位。他是一位世界闻名的烟火剂、炸药和固态化学的研究员、教师和顾问, 也是烟火品和爆炸装置的制造者。

麦克莱恩教授有很多专利发明, 写作了大量有关烟火剂、炸药和固态化学方面的指导性论文。他在肯特 (Kent) 制造公司、奥林-马西森 (Olin-Mathieson) 公司等生产引信、雷管、照明弹、爆炸管、火帽、片状炸药和推进剂等的弹药制造厂担任过重要职务, 还曾担任过埃奇伍德 (Edgewood) 兵工厂、海军弹药库 (NAD, Crane)、海军军械站 (NOS Indian Head)、奥林公司和佩斯 (Pace) 公司等机构的顾问。他是一位杰出的教师, 荣获 W. A. 琼斯 (W. Alton Jones) 化学教授称号。

麦克莱恩教授特别重视理论的作用。他认为现有的许多配方和药剂实际上是（但是很可能是无意中）根据物理化学原理得出的，而且能用同样原理解释。烟火反应（能证明有着火前反应的那些烟火反应）理论是固态反应性理论。把固态理论的基本原理应用于许多烟火系统，能够有助于为烟火学提供系统的科学基础。他和他在华盛顿学院化学系的学生、同事康克林教授在运用固态化学原理研究烟火反应，使烟火学由技术向科学发展方面做了杰出的贡献。

1969~1980年，麦克莱恩教授每年八月在富兰克林研究中心主持为期一周的烟火剂、炸药和固态化学研究班，并且主讲《烟火学与固态化学》。本书是作者对1979年讲稿做了较大增删写成的，也是他从事烟火品科研、教学和生产四十多年的结晶。前四章是烟火学理论基础，重点论述固态化学原理对烟火问题的应用。第五~第十一章和第十三章按用途分类介绍各种烟火剂，各章都有应用理论阐述烟火反应机理，指导研制和改进烟火剂的实例。第十二章是烟火剂分析使用的现代仪器分析和经典化学分析法。第十五章介绍烟火品制造技术发展现状。第十四章介绍烟火剂用的金属和合金，一种新产品—派罗富斯。作者特别强调安全，第十六章包括他对烟火品安全问题的建议。本书较讲稿内容充实，叙述严谨，遗憾的是删去了讲稿中提出的许多有待进一步研究的问题。

也许可以说本书的缺点是对理论的阐述不够深入，有些章节仍限于介绍配方和制法。但正如作者前言所说：“很难不接受烟火学仍是技术而不是科学的现实。”好在本书提供了一个良好的开端，读者从中可以受到启发，为发展烟火学理论做出贡献。

本书的译校工作由陕西应用物理化学研究所负责。参加翻译的有张丙辰（前言、第一～第九章和第十一章）、施强（第十五、十六章）、贺树兴（第十章）、杨宗一（第十二章）、刘淑贞（第十三章）和黄浩川（第十四章）等。初稿全由张丙辰校核和统一加工。黄浩川负责全面审校。朱玉同志审阅。夏洁、王银录和彭道林参加誊写稿件。

本书译校工作得到许多同志大力支持和鼓励，特此致谢。由于水平所限，错误和不当之处在所难免，恳请广大读者提出宝贵意见。

校译者 一九八三年十二月

## 目 录

第一章	烟火技术的理论基础	1
第二章	固态	9
第三章	固体反应	21
第四章	反应性	31
第五章	延期	52
第六章	烟雾	70
第七章	火光	89
第八章	火热	102
第九章	动力	114
第十章	爆声	131
第十一章	焰火	141
第十二章	烟火剂分析	167
第十三章	点火	185
第十四章	金属合金和金属互化物	207
第十五章	方法和工艺	214
第十六章	安全	232
附 录		254
一般参考书目		255

## 第一章 烟火技术的理论基础

可以驳倒的理论肯定毫无魅力。

F. W. 尼采 (F. W. Nietzsche)

本书论述的主题是烟火科学和固态化学原理对烟火问题的应用。论述固态化学的优秀著作已有不少，我们并不想把本书写成论述这一大而复杂的课题的另一权威作品，因此只讨论与烟火系统有关的实例。

另外，本书也不是一本烟火技术基本知识手册。例如，书中几乎不讲部件设计；内容有化学式、反应式和化学原理，但是只作一般介绍和应用，不予推导或证明。

理论是一个用得很滥的概念。把理论和不现实等同起来的事屡见不鲜。通常在涉及社会、教育或经济问题时，有时把理论误用为假想或推理的同义词，往往高声申斥某人是“空论家”。社会科学没有自然科学通常可采用的统一样本和尺度。另外，人对给予的约束或干扰的反应不是与时间无关的确定函数，而氯离子和银离子反应无论昨天、今天还是明天都是生成微溶的氯化银。

### 理论与经验主义

尽管有时免不了要用尝试法，而且往往奏效；但是解决化学问题的最有效途径还是适当运用正确理论。例如，需要一种烟火延期药，在 $-40\sim 75^{\circ}\text{C}$ 的环境温度下的燃速是

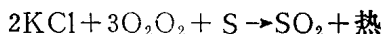
2.00 ± 0.20厘米/秒。这种药剂必须容易被火帽的火焰点燃，还要符合某些其他标准。对金属还原剂和固体氧化剂的所有组合都做试验，能做到吗？

假定只有 67 种还原剂和约 60 种氧化剂，就会有 4,020 种二元混合物和约 250,000 种三元混合物。即使每周能试一种混合物，鉴定所有二元混合物就需 80 年，鉴定三元混合物则需 5,000 年以上。没有相应理论就很难完成这项任务。

应用理论的另一个实例是硫和氯酸钾反应的气体产物。希望能控制这一反应的速度，使其满足散布气溶胶(烟雾)的要求。可以假定该反应通过以下的分解历程进行：



或



如果上述假设正确，则添加一种象  $\text{MnO}_2$  那样的分解催化剂，就会使反应加速。但是热分析结果证明，该反应在远低于氯酸钾分解的温度下进行；给反应混合物中添加  $\text{MnO}_2$  也并没有可以测出的效果。因此可以得出假设：控制反应的因素是氯酸钾晶体的松度。以后的研究工作证实了这一假设<sup>[1]</sup>(见第四章中关于晶体松度的论述)。

### 理论之前的假设

假设是理论的起点。这句话听起来很浅显，实际上却是必要而深刻的说明。没有假设，数据几乎无法处理，实验设计也没有指导原理。在很多情况下，问题往往是通过多方摸索而不是定向尝试解决。要知道向何处去，必须了解起点和目标。向目标前进的过程中可能要改变路线，但是总要有一个参考点。

在“无气体”延期药的早期研究工作中，我们遇到应用

假设的一个实例。所遇到的严重问题是，反应不能传过整段药柱。很快查明，小直径药柱装在金属管壳中，在低温下问题尤其严重。这几个因素都促进热量很快散失。我们假设：燃烧是压实混合物沿延期药柱一层一层进行的一系列再点火过程。如果这种假设不错，则最有效的延期药应该是反应热  $\Delta H_R$  与着火温度  $T_{ign}$  的比值最大的药剂。这个比值叫做传播指数  $P_I$ ：

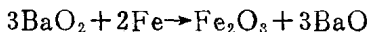
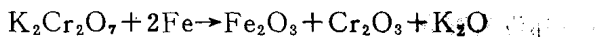
$$P_I = \Delta H_R / T_{ign}$$

应用这个指数取得很大成效。后来经过罗斯<sup>(2)</sup>的研究，证实和推广了上述的假设。

### 现有的理论基础

烟火反应的理论基础主要由斯派斯和斯特夫利<sup>(3)</sup>的一篇论文导出，他们的研究工作综述如下：

虽然他们论及两个自动传播灼热燃烧的反应物系统



但其大部分分析论证工作只限于 Fe-BaO<sub>2</sub> 混合物。他们把两种反应物粉末干混后压成药柱，将药柱密封到玻璃容器中在加热室内放置不同时间，原地定量测定磁性单质铁<sup>(4)</sup>的消失以确定反应的进程。

#### 着火前反应 (preignition reaction, PIR)

上述研究证实出现两种反应：着火反应和着火前反应。着火前反应生成上列第二个反应式所示产物。

● “elemental Fe”原意是“元素铁”，此处按我国习惯译为“单质铁”。参见强槐华等译，申泮文校《普通化学》（人民教育出版社1978年第一版）译校者前言。——译者

可以设想此反应可能有三种历程:

1.  $2\text{BaO}_2 + \text{热} \rightarrow 2\text{BaO} + \text{O}_2(\text{O})$ , 其中气态  $\text{O}_2$  再跟 Fe 发生化学反应。

2.  $2\text{BaO}_2 + \text{热} \rightarrow \text{BaO}(\text{液})$ , 其中液态  $\text{BaO}_2$  再与 Fe 发生化学反应。

3. 不经过气相或液相的真正固-固相反应。

论文作者排除了 1、2 两种可能, 其根据如下:

(a) 如涉及气体, 则  $\text{O}_2$  经  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  层扩散到金属 Fe 是决定反应速度的因素。但用 Fe 和气态  $\text{O}_2$  进行的实验结果证明, 它们反应的活化能跟压实粉末中着火前反应的活化能相差悬殊。

(b)  $\text{BaO}_2$  在  $335^\circ\text{C}$ (着火前反应温度) 保持数小时, 没有可测出的离解压力或  $\text{BaO}_2$  含量的减少。

(c) 把一个纯 Fe 粉药柱和一个  $\text{BaO}_2$  药柱分别密封到一只抽空的 U 形管两端内, 在  $335^\circ\text{C}$  加热 4 小时, 两种药柱的重量都没有变化。

(d) 给  $\text{BaO}_2$ -Fe 混合物中添加  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{BaO}_2$  分解的已知催化剂), 着火前反应的速度减慢。

(e) 提高压制药柱时使用的压力(从而增加药柱的装填密度), 使着火前反应速度加快。这种现象跟设想气体在药柱内扩散所预期的结果相反, 但正好与设想晶格单元扩散所预期的一致。

(f) 在持续抽真空的过程中加热药柱, 其着火前反应的速度不减, 在有些情况下甚至加快。如果涉及气体扩散, 以上两种结果都不会出现。

(g) 不会涉及液态, 因为 Fe 的熔点很高,  $\text{BaO}_2$  虽然在  $400^\circ\text{C}$ (接近着火前反应温度, 但仍高出  $65^\circ\text{C}$  左右) 熔化, 但



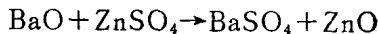
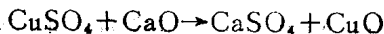
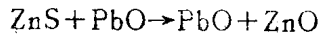
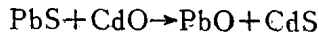
任何时候都没有熔化的证据。而且在比  $K_2Cr_2O_7$  的熔点低一百多度的温度下，观察到  $Fe-K_2Cr_2O_7$  混合物的着火前反应。

从而论文作者通过推理得出结论：着火前反应是真正的固-固反应。固-固反应机理用粒子间接触面增大，真正解释了反应速度随装填密度增加而加快；用氧化物起类似高岭土、特制硅藻土和其他惰性稀释剂的作用，解释了加入  $Fe_2O_3$  使反应速度减慢。这类稀释剂多年来用于延期系统中起降低燃速作用。这里需要说明的是，压紧和加惰性稀释剂的效应可用于确定某些其他烟火系统是否也是固-固反应。

如果着火前反应是自动传播灼热燃烧反应的必然先行阶段，则必在反应的引发（反应性）中起重要作用。因此，如能控制着火前反应的开始和自动加热曲线的斜率，就能控制主体反应。由于着火前反应是真正的固-固反应，因此控制方法遵循固态化学原理。

### 低能反应

遗憾的是，论述固态化学的大量文献几乎没有涉及着火前反应。G·塔曼<sup>[4]</sup>的引导性经典论文发表后，已有很多论述固体反应性的文章发表；但出人意料的是，大多数工作仍局限于塔曼和他的学生所研究的相对低能型系统，也就是反应热几乎总是低于 100 卡/克的系统。这类反应的代表是：



这方面的最新书籍<sup>[5][6]</sup>中没有提到高能反应，加纳<sup>[7]</sup>仅举出一种：